

①

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-197275

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl.⁶
C 2 3 C 26/00

識別記号
D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-354227

(22) 出願日 平成5年(1993)12月31日

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 齋藤長男

愛知県春日井市岩成台9丁目12番地の12

(72) 発明者 毛利尚武

愛知県名古屋市天白区八事石坂661-51

(72) 発明者 恒川好樹

愛知県岡崎市竜美南2丁目5番地の8

(74) 代理人 弁理士 小倉 亘

(54) 【発明の名称】 液中放電による金属材料の表面処理方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 放電によって生じる分解炭素が被覆層中に塊として残留するのを減少させ、より高品位の被覆層を金属材料表面に形成さす。

【構成】 導電性のファインセラミックスに、炭化物を作り易い金属又は半金属(非金属)と、結合剤として、被処理金属又は前記ファインセラミックスを融合し易い金属とを、それぞれ粉末状態で混合し、圧縮成形を行って所望の形状としたものを放電電極として用い、加工液として放電の発生により炭素を分解生成する加工液を用いて、加工液中において被処理金属を一方の電極として放電加工を行うことにより、前記の炭化物を作り易い金属又は半金属の一部を炭化物として反応生成せしめ、被処理金属表面に導電性ファインセラミックスと炭化物と、一部炭化物にならなかった金属と結合金属とからなる表面層を形成する、液中放電による金属材料の表面処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性のファインセラミックスに、炭化物を作り易い金属又は半金属(非金属)と、結合剤として、被処理金属又は前記ファインセラミックスを融合し易い金属とを、それぞれ粉末状態で混合し、圧縮成形を行って所望の形状としたものを放電電極として用い、加工液として放電の発生により炭素を分解生成する加工液を用いて、加工液中において被処理金属を一方の電極として放電加工を行うことにより、前記の炭化物を作り易い金属又は半金属の一部を炭化物として反応生成せしめ、被処理金属表面に導電性ファインセラミックスと炭化物と、一部炭化物にならなかった金属と結合金属とからなる表面層を形成することを特徴とする液中放電による金属材料の表面処理方法。

【請求項2】 導電性ファインセラミックスが、WC、TiC、TaC、ZrC、VC、TiB₂、TiN、Ti₂Nの1種又は2種以上からなる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 非導電性のファインセラミックスに、炭化物を作り易い金属又は半金属と、~~結合材として、被処理金属と融合し易い金属とを、それぞれ粉末状態で混合し、圧縮成形を行って所望の形状としたものを放電電極として用い、加工液として放電の発生により炭素を分解生成する加工液を用い、加工液中において被処理金属の一方を電極として放電加工を行うことにより、前記の炭化物を作り易い金属又は半金属の一部を炭化物として反応生成せしめ、被処理金属表面に非導電性ファインセラミックスと炭化物と、一部炭化物にならなかった金属と結合材金属とからなる表面層を形成することを特徴とする液中放電による金属材料の表面処理方法。~~

【請求項4】 非導電性ファインセラミックスが、Al₂O₃、Si₃N₄、ZrO₂の1種又は2種以上からなる請求項3に記載の方法。

【請求項5】 炭化物を作り易い金属が、Ti、Nb、W、V、Zr、Ta、Cr、Mo、Mnの1種又は2種以上からなり、半金属(非金属)がBからなる請求項1又は3に記載の方法。

【請求項6】 被処理金属又は前記ファインセラミックスを融合し易い金属が、被処理金属が鉄鋼の場合はFe、Co又はNiからなり、アルミニウム材の場合はAl、Zn又はCuからなり、亜鉛材の場合はCu、Al又はSnからなる請求項1又は3に記載の方法。

【請求項7】 炭化物を作り易い金属としてNbを1～10%添加する請求項1又は3に記載の方法。

【請求項8】 請求項1又は3に記載の方法により表面層を形成した後、消耗しにくい電極を一方の電極として液中若しくは気中にて放電加工を行い、表面層を再溶融

・凝固させることを特徴とする放電による金属材料の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液中放電による金属材料の処理方法に係り、より詳しくは、鉄鋼、アルミニウム又はその合金、亜鉛又はその合金、銅又はその合金などからなる金属材料において所定の形状を成形した表面上に、WC、TiC等々のファインセラミックスを含む被覆層を強固な接着力を持つように被覆する表面処理方法に関するもので、金型、ガスタービンなどの耐摩耗性、耐熱性等を向上させるのに適している。

【0002】

【従来の技術】従来、ファインセラミックス等の母材への被覆には、溶射、或いはPVD、CVDなどの物理的又は化学的 surface 処理が行われており、またメッキも行われていた。

【0003】しかし、溶射技術は、成膜速度が高く、厚膜が容易に得られるが、密着性が弱く、また膜が多孔質であつて、硬度等も被覆素材の本来の硬度まで到着しない欠点があつた。PVD、CVDは、密着性は良い場合が多いが、1000℃程度の高い温度まで上昇させて被覆するので、素材の寸法変化が著しい。更に10μm以下の薄膜しか生成できない欠点があつた。また、メッキは、厚膜は不能である上に密着力が弱いという欠点があつた。

【0004】更に、これらの技術では、溶射は減圧プラズマのために真空装置を要し、PVD、CVDも真空槽中で作業が行われ、メッキも電解槽中の作業であり、作業性が悪く自動化も困難である。

【0005】そこで、本発明者等は、これらの溶射、PVD、CVDなどの欠点を解消する技術として、先に特願平3-329499号にて放電被覆法を提案した。この方法は、金属材料からなる母材表面に金属又は非金属材料を被覆した後、液中、気体中又は真空中でパルス放電加工によって堆積物を微小領域ごとに再溶融させることにより、母材と被覆材料を拡散、混合し、母材表面に緻密な被覆層を形成する方法である。

【0006】この放電被覆法は、上記の従来技術に比べると、被覆層の密着性が著しく高く、10～100μm程度の厚膜も可能であり、寸法精度や形状精度は放電加工の加工精度と同等であり、作業性が著しく良く、自動化も容易である。上記の従来技術と放電被覆法の比較を図1、表1に示す。

【0007】

【表1】

表1 各種の被覆法の比較

	PVD法	CVD法	メッキ法	溶射法	放電被覆法
膜厚	薄膜 ($5\mu\text{m}$ 程度)	薄膜 ($5\mu\text{m}$ 程度)	薄膜 ($5\mu\text{m}$ 程度)	厚膜 ($50\mu\text{m}$ 以上)	薄、厚膜 ($10\sim 100\mu\text{m}$)
成膜速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)	低～中 0.01～0.1	中程度 0.25	低～高 0.02～4.0	非常に高い ～1.0mm/min	高い ～5.0
膜の密度	高い	高い	高い	余り高くない	高い
膜の密着性	非常に良い	良い	比較的良好	良くない	非常に良い
膜と母材 との混合	有り	有り	有り	無し	有り
寸法精度	悪い	悪い	良い	悪い	良い (放電加工の 加工精度)
作業性	悪い	悪い	良くない	悪い	著しく良い
自動化の 難易	悪い	悪い	良くない	悪い	著しく良い

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記の放電被覆法は、従来の溶射法やPVD、CVD、メッキに比べて非常に優れた表面処理技術ではあるが、一方、事前の被覆法(1次処理)として液中での放電析出法(消耗し易い電極使用)を行った場合、放電によって加工液の鉍物油等が分解して生じる炭素分が、そのまま被覆層の中に炭素単位として残留する場合がある。勿論、2次処理(パルス放電加工による再溶融)によって被覆層成分中に大部分固溶するが、それでもなお、微細な塊として被覆層中に存在する場合があることが判明した。

【0009】本発明は、上記の放電被覆法の欠点を解消して、放電によって生じる分解炭素が被覆層中に塊として残留するのを減少させ、より高品位の被覆層を金属材料表面に形成する金属材料の表面処理方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段として、本発明は、導電性のファインセラミックスに、炭化物を作り易い金属又は半金属(非金属)と、結合剤として、被処理金属又は前記ファインセラミックスを融合し易い金属とを、それぞれ粉末状態で混合し、圧縮成形を行って所望の形状としたものを放電電極として用い、加工液として放電の発生により炭素を分解生成する加工液を用いて、加工液中において被処理金属を一方の電極として放電加工を行うことにより、前記の炭化物を作り易い金属又は半金属の一部を炭化物として反応生成せしめ、被処理金属表面に導電性ファインセラミックスと炭化物と、一部炭化物にならなかった金属と結合金属とからなる表面層を形成することを特徴とする液中放電による金属材料の表面処理方法を要旨としている。

【0011】また、他の本発明は、非導電性のファインセラミックスに、炭化物を作り易い金属又は半金属と、結合材として、被処理金属と融合し易い金属とを、それ

ぞれ粉末状態で混合し、圧縮成形を行って所望の形状としたものを放電電極として用い、加工液として放電の発生により炭素を分解生成する加工液を用い、加工液中において被処理金属の一方を電極として放電加工を行うことにより、前記の炭化物を作り易い金属又は半金属の一部を炭化物として反応生成せしめ、被処理金属表面に非導電性ファインセラミックスと炭化物と、一部炭化物にならなかった金属と結合材金属とからなる表面層を形成することを特徴とする液中放電による金属材料の表面処理方法を要旨としている。

【0012】更に、他の本発明は、上記の方法により表面層を形成した後、消耗しにくい電極を一方の電極として液中若しくは気中にて放電加工を行い、表面層を再溶融・凝固させることを特徴としている。

【0013】

【作用】以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0014】本発明は、鉄鋼などの鉄材料、アルミニウム、亜鉛、銅など又はそれらの合金の非鉄材料の表面に、他の金属やファインセラミックスなどを含む放電電極を用い、液中放電により、被覆材の溶融、拡散を行って強固で緻密な表面処理層を形成することにより、金属材料の表面コーティングを行う方法である。つまり、放電エネルギーを利用して表面に形成した被覆層を再溶融し、母材中に拡散させて、緻密で密着性の高い被覆層を形成するものである。

【0015】これまで、溶射法などによって形成した被覆層にレーザ光や電子ビームを照射し、表面を溶融・拡散させることにより、被覆層の緻密性や密着性を向上させることが試みられている。しかし、表面にビームの条痕が残る問題や、任意の形状の物体への適用が困難であるという問題があり、実用化に至らなかった。

【0016】本発明者等は、従来の加工技術として利用されていたパルス放電に着目し、放電のエネルギーにより被覆材の再溶融・拡散を促し、緻密で強固な表面コー

ティングを行うことが可能であることを見出したものである。

【0017】本発明による表面処理工程は以下の機構によるものである。

①圧粉体電極による放電コーティング法により、母材の表面に金属、炭化物、窒化物などの被覆層を形成する。

②次いで、液中又は気中放電により被覆層の再溶融・拡散を行う。

③必要に応じて、その後、消耗しにくい電極を一方の電極として液中放電加工を行い、所期の寸法及び仕上面粗さに仕上げる。

【0018】最初の工程①で表面に被覆層を形成するには、まず、電極として、形成する被覆層の材料の粉末を圧縮成形したものや焼結体を用い、母材との間で放電を起こさせる。すると、放電のエネルギーにより電極側の材料が溶融・飛散し、母材表面に堆積する。次に、②として、①で被覆層が形成された母材を一方の電極として、銅などの非消耗性電極を用いて、灯油などの液中若しくは気中でパルス放電を起こさせる。パルス放電のエネルギーにより、被覆層表面近傍の微小な領域が瞬間的に高温・高圧になるため、被覆層が再溶融し、母材中に拡散する。この結果、緻密で密着性の高い表面被覆層が形成される。気中放電の意味は再溶融の目的ならば、気中の方が液中よりも冷却されにくいために、有効な場合があるからである。必要に応じて、その後、工程③により、電極を銅などの消耗しにくい材料で再度液中放電を行い、所期の寸法、厚み、仕上面粗さに仕上げる。これは気中放電よりも衝撃力が強いために、鍛造のような効果を生じ強固な被覆層を形成することになる。

【0019】但し、従来の放電被覆法では、WCにCoを単に混合したように、炭化物に結合材を加えたのみであるから、加工油の分解炭素を炭化物として吸収結合するには不十分であったことに鑑みて、本発明では、放電電極として用いる圧粉成形体に、その他の成分として炭化物を作り易い金属を適量加えて混合して圧粉体とするものである。これにより、添加金属は、放電時に加工油の分解によって生ずる炭素と化合し、炭化物となるため、塊としての炭素の介在は殆ど発生しなくなる。更に③工程を加えると、炭素が更に存在しない被覆層とすることができる。

【0020】以下に本発明における製造条件の限定理由を説明する。

【0021】放電電極：放電電極としては、導電性又は非導電性のファインセラミックスに、炭化物を作り易い金属又は半金属(非金属)と、結合剤として、被処理金属又は前記ファインセラミックスを融合し易い金属とを、それぞれ粉末状態で混合し、圧縮成形を行って所望の形状としたものを用いる。

【0022】導電性ファインセラミックスとしては、例えば、WC、TiC、TaC、ZrC、VC、TiB₂、Ti

Nの1種又は2種以上が挙げられる。また、非導電性ファインセラミックスとしては、例えば、Al₂O₃、Si₃N₄、ZrO₂の1種又は2種以上が挙げられる。

【0023】炭化物を作り易い金属としては、例えば、Ti、Nb、W、V、Zr、Ta、Cr、Mo、Mnの1種又は2種以上が挙げられる。また、炭化物を作り易い半金属(非金属)としてはBが挙げられる。特にNbは被覆表面層の靱性を向上させるために有効な成分であり、1～10%添加するのが推奨される。他の成分も概ね、この添加量を目安として添加される。

【0024】結合剤としては、被処理金属又は前記ファインセラミックスを融合し易い金属であればよく、被処理金属の材質によって適当なものを選定する。例えば、被処理金属が鉄鋼の場合はFe、Co又はNiから、アルミニウム材の場合はAl、Zn又はCuから、亜鉛材の場合はCu、Al又はSnから選定する。

【0025】放電加工液：放電加工に使用する加工液としては、放電の発生により炭素を分解する液を用いる。例えば、石油、油脂等である。油は炭化水素(C_nH_m)であるから、熱分解すればC、Hと中間帯のC_nx、H_myを生ずる。炭化し易い金属が放電によって高温状態で加工間隙を通して被処理金属表面に射突する極短時間において、分解した炭素と化学反応を起こす。高温のため著しく活性化されているので、この金属の数10%が炭化物となる。

【0026】 $M_1 + M_2 + M_3 \rightarrow M_1 + M_2C + M_3 + M_4$

ここで、M₁：ファインセラミックス

M₂：炭化物を作り易い金属又は半金属

M₃：結合材金属

M₂C：炭化物を作り易い金属又は半金属の炭化物

【0027】他の放電加工条件：液中放電の他の条件は、先に提案した放電被覆法と同様でよく、パルス放電加工が望ましい。例えば、放電は、1秒間に数百回から数万回程度で発生させると、加工面は小さい微視的な放電痕の累積した表面であり、放電痕電流密度は微小な面積であるが、数万A/cm²と高く、高温高圧を数10μs～1000μs程度の短時間で生じる。放電点の表面温度は、その材料の沸点温度となり、その点の圧力は数1000kgf/cm²となり、溶解した一部分は飛散するものがあるが、残った部分は再溶融し、母材に拡散する。放電時間が短時間のため、放電点が直ちに冷却され、母材の平均温度は上昇することはない。

【0028】パルス放電加工の好ましい条件は、電源電圧：60～100V、パルス放電電流値(I_p)：1～100A、パルス幅(τ_p)：5～2000μs、休止時間(τ_r)：5～2000μsである。一般的に、パルス放電電流値I_pが小さい時、例えば、I_p=3Aなどではτ_p=16μs、I_pが大きい時、I_p=50Aなどではτ_p=2000τ_sのように、I_pの小さい時はτ_pも短かく、I_pの大きい時はτ_pを長くとる。

【0029】なお、工程③にて消耗しにくい電極を一方の電極として液中放電加工を行う場合は、電極として銅などの消耗しにくい材質のものを用いるだけで、他の放電加工条件は前記②の液中放電条件と殆ど同じでよい。しかし、③の工程は、基本的に被覆層厚み及び仕上面粗さを所期の値に加工するのが目的なので、加工は必ず液中で加工することになる。また電気条件も所期の仕上面粗さにより定まるものもあることに留意する。

【0030】本発明の実施に用いられる装置の一例を図2に示す。放電の発生により炭素を分解生成する加工液を収容した加工槽の中に、所定の形状にされた表面を持った被処理金属(母材)を置き、一方、粉末を圧縮成形した放電電極を数10～100 μ m程度の微小間隙で母材上方に保持する。母材及び放電電極はそれぞれ移動機構によって上下左右に移動可能となっている。放電電極をマイナス極として放電加工が行われる。この放電電極を消耗しにくい電極に交換するために電極交換機構が設けられている。

【0031】

【実施例】次に本発明の実施例を示す。

【0032】

【試験例1】WC粉(平均粒径3 μ m)と純鉄からなるFe粉(平均粒径9.8 μ m)を1:1の重量比に混合し、圧縮圧力4ton/cm²で圧縮したものを粉体電極とし、一方、被処理金属を炭素鋼として、放電加工油(灯油)の中で放電処理(1次加工)を行った。この時の放電条件は、放電電流 $I_p=20$ A、放電電流パルス幅 $\tau_p=16\mu$ sとし、粉体電極をマイナス極とした。

【0033】この1次加工の後、粉体電極を非消耗性電極(銅)に換えて、同じ放電加工液中で放電処理(2次処理)を行った。この時の放電条件は、放電電流 $I_p=10$ A、 $\tau_p=1024\mu$ sとした。

【0034】図3に、1次加工及び2次加工を行った被覆層のEPMAによる面分析結果の断面を示す。(1)は2次電子像で、(2)はW、(3)はC、(4)はFeの面分析結果であり、(1)の2次電子像の中に小孔が見られ、これは(3)のCの面分析結果からカーボンの塊であることが判る。上記の1次加工条件に示すように、純鉄のFe粉を混入しているにも拘らずカーボンの塊が存在している。鉄鋼は含有炭素が多くなると黒鉛を析出して黒鉛鋳鉄となるように、炭化物を作りにくい性質がある。勿論、一部はセメンタイトとなるが、それでもなお、炭素を塊として残している。

【0035】炭素塊が残留する理由は以下のように考えられる。純鉄のFe粉と同様、Coも炭化物を作りにくい。したがって、WC+Coの混合物の圧粉体においても同様である。一般的に炭化物を作り易い傾向を示すと次のようになり、左側の元素ほど炭化物を作り易い。特にFeよりも右側に有るNi、Co、Siは固有の炭化物を形成せず、むしろ黒鉛化を促進する。

Nb>Ti>V>W>Mo>Cr>Mn>Fe>Ni>Co>Si

【0036】炭化物を作り易い元素を周期表で示すと、以下のとおり。

IVB族: Ti、Zr、Hf

VB族: V、Nb、Ta、

VIB族: Cr、Mo、W

VII族: Mn、Tc、Re

実用的には、このうちHf、Tc、Reを除いたものが入り易い材料である。

【0037】

【試験例2】そこで、試験例1の結果に基づいて、炭化物を作り易い元素を粉体電極の構成成分要素として加え、この粉体電極を用いて液中放電を行った。すなわち、炭化物を作り易い元素としてTiを選び、Tiが炭化したかどうかを明確に示すため、炭化することの可能性のないAlも併用し、TiとAlからなる圧粉体電極を作り、被処理金属(母材)もAl材(アルミダイカスト材ADC12)とした。その際、鉱油油分解による炭素の化合物がTiの炭化物以外には存在しないようにし、分析が明確になるように配慮した実験を行った。また、TiCの表面における存在割合を定量的に分析できるようにした。この時のTiとAlの混合比、放電加工条件等は次のとおりである。

【0038】電極材料:

Ti:Al=36:64(重量%)

但し、Tiの純度を99.5%、Alの純度を99.7%とし、Ti及びAlとも粉末粒度4 μ m以下で、成形圧力は441MPaとした。

加工油: 放電加工用灯油

放電加工条件: 放電電流 $I_p=20$ A、

放電電流パルス幅 $\tau_p=512\mu$ s

有効パルス幅 R_p (デューティファクター)=33%

ここで、休止時間を τ_r とすると、

$R_p = D = \{\tau_p / (\tau_p + \tau_r)\} \times 100(\%)$

【0039】図4は得られた母材表面被覆層のX線回折図形であり、母材のAl材の表面に生成されたものはTiCとTiAl₃であることがわかる。

【0040】更に、放電加工条件のうち、放電電流パルス幅 τ_p を変えて被覆層の厚み及びTiCの体積比を調べた結果を図5に示す。また、加工時間 t_w を変えて被覆層の厚み及びTiCの体積比を調べた結果を図6に示す。これらの試験結果より、被覆層中のTiCの体積割合は50%以上で、70%程度にも達していることがわかる。

【0041】このように、大部分のTiがTiCになっていることは、被覆層組織中の炭素が充分炭化物となり、遊離の炭素を生じさせない強力な作用を有していることを示している。かくして生じた炭化物は、硬度も充分に高く、マイクロビッカース硬度が500～1000以上

を示す。既に実用化されているバイト材料においても、WCとCoの他にTiCを加えると高温耐摩耗性の優れた特性を示すと同様に、この被覆層も優れた特性を有している。

【0042】

【試験例3】WCとCoとTiの各粉末をそれぞれWC:Co:Ti=60:20:20(重量%)の割合で混合した圧粉体電極を作り、これを放電電極とし、加工油(灯油)中にて放電加工(1次加工)を行った。被処理金属には炭素鋼(S55C)を用いた。この時の放電加工条件は、放電電流 $I_p=20$ A、放電電流パルス幅 $\tau_p=16\mu s$ とし、粉体電極をマイナス極とした。

【0043】この1次加工の後、粉体電極を非消耗性電極(銅)に換えて、同じ放電加工液中で放電処理(2次処理)を行った。この時の放電条件は、放電電流 $I_p=10$ A、 $\tau_p=1024\mu s$ とした。

【0044】1次及び2次加工で得られた母材表面被覆層のX線回折結果により、試験例2と同様、TiCが生成されていた。また、断面のSEM像(電子顕微鏡写真)では空洞が見られず、残留炭素が存在していないことが確認された。この被覆層は、Tiを添加せずにWC:Co=80:20の割合で形成した被覆層よりも、切削工具としての耐摩耗性が10倍程度も高い結果が得られた。この時の切削試験条件は、相手材として炭素鋼(S55

C)の丸棒を用い、切り込み0.5mm、送り0.1mm/min、切削速度1000m/minとした。

【0045】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、放電によって生じる分解炭素が被覆層中に塊として残留するのを減少させることができるので、より高品位の被覆層を金属材料表面に形成することができる。金型、ガスタービンなどの耐摩耗性、耐熱性等を向上させるのに適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】放電被覆法と他の被覆法の膜厚及び密着力を比較して示す図である。

【図2】本発明の実施に用いる装置の一例を説明する図である。

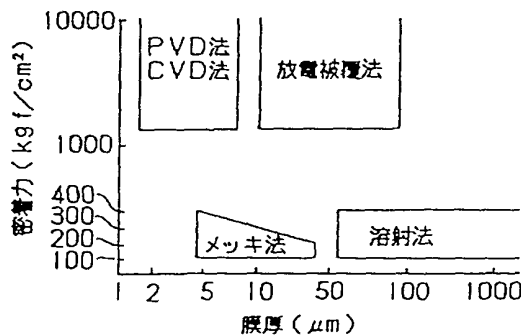
【図3】試験例1で得られた被覆層のEPMAによる面分析結果の断面(粒子構造)を示す写真で、(1)は2次電子像で、(2)はW、(3)はC、(4)はFeの面分析結果である。

【図4】試験例2で得られたアルミダイカスト材表面のX線回折図形である。

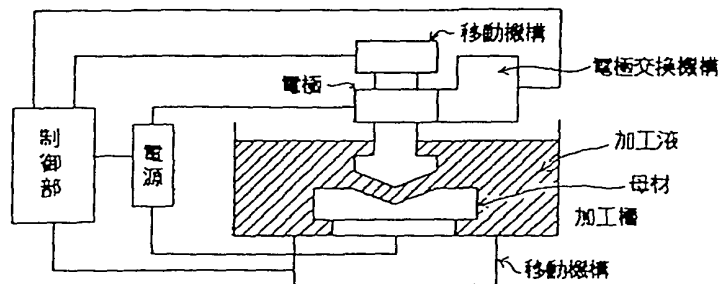
【図5】試験例2でパルス幅の変化と被覆層の平均厚み及びTiCの体積比の関係を示す図である。

【図6】試験例2で加工時間の変化と被覆層の平均厚み及びTiCの体積比の関係を示す図である。

【図1】

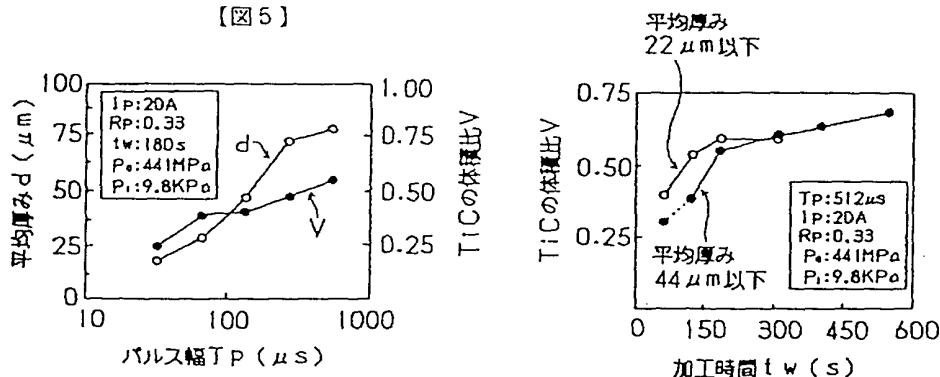


【図2】



【図6】

【図5】



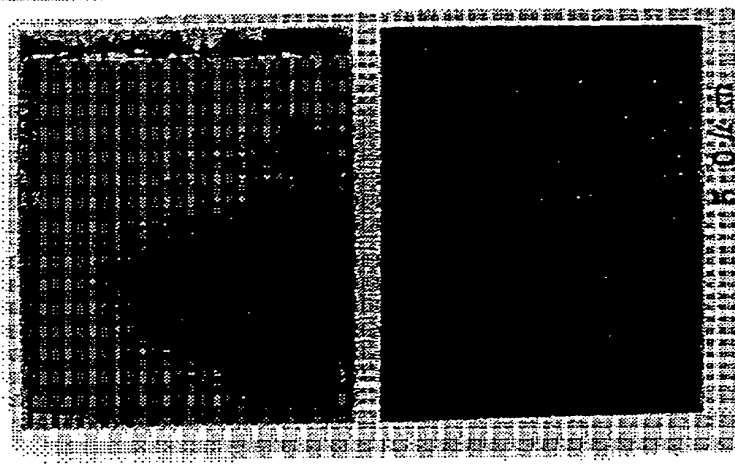
【図3】

透過型液晶表示装置

写 真

(1)

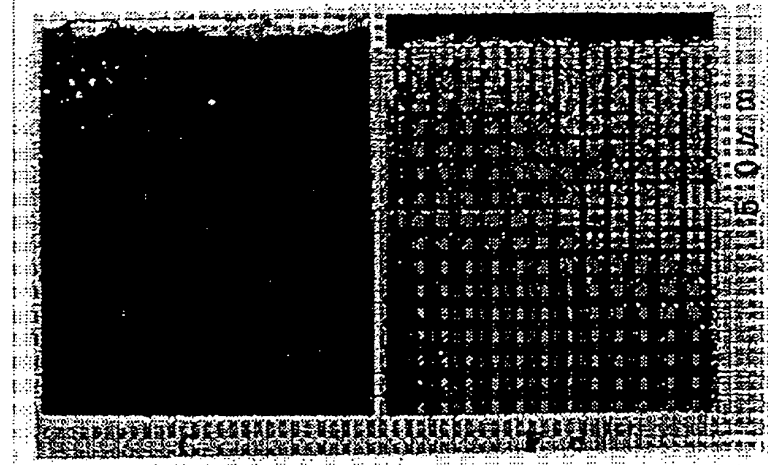
(2)



写 真

(3)

(4)



【図4】

